

5차 비선형 분광학을 이용한 초기 용매화 과정의 연구

Study of the initial stage of solvation dynamics using fifth order nonlinear optical spectroscopy

주 태 하

포항공과대학교 화학과

Graham Fleming

Department of Chemistry and the James Franck Research Institute, The University of Chicago

액체상태의 용매화 과정은 펨토초 영역의 초기 단계와 수·피코 초에서 수십 피코 초에 이르는 여러 분자간의 집합적 운동에 의한 확산성 이완으로 대략 나누어 볼 수 있다. 특히 초기 단계의 경우 각 용매 분자의 관성 운동의 중요성이 여러 이론적인 연구에 의해 논의 되어왔다.^[1] 액체의 경우 초기의 관성 운동은 시간이 지남에 따라 필연적으로 분자간 집합적 운동으로 전이되며, 따라서 초기 용매화 현상의 이해의 초점은 용매 분자의 관성 운동이 물리적으로 의미 있는 시간동안 지속되는지와 그러한 경우 지속 시간대를 예측하는데 있다.

본 연구에서는 5차 비선형 분광학을 이용하는 F3PE (fifth order 3 pulse photon echo) 방법을^[2] 이용하여 용매화 과정의 초기 단계(<200 펨토초)를 연구하였다. 용매화된 분자의 모델 전자 전이 주파수 상관함수, $M(t)$ 로부터, F3PE "diagonal"과 "off-diagonal" 신호를 펄스의 길이를 고려하여 계산하였다. 특히 "off-diagonal" 신호의 봉우리 위치가 $M(t)$ 의 함수 꼴에 민감함을 확인하고 이를 실험 결과와 비교함으로써 각 용매 분자의 운동이 관성운동에서 집합적 확산 이완으로 전이되는 시간대를 측정하고자 하였다. 상온 상태에서 에틸렌 글리콜에 녹아있는 IR144 분자 시스템의 경우 초기 용매화 과정은 150 펨토초의 시간 상수로 진행되었으며 용매 분자의 관성운동은 대략 50 펨토초 이상 지속되는 것으로 측정되었다.

[참고문헌]

1. E. A. Carter and J. T. Hynes, J. Chem. Phys., 94, 5961-5979 (1991).
2. Taiha Joo, Yiwei Jia, and Graham R. Fleming, J. Chem. Phys., 102, 4063-4068 (1995).

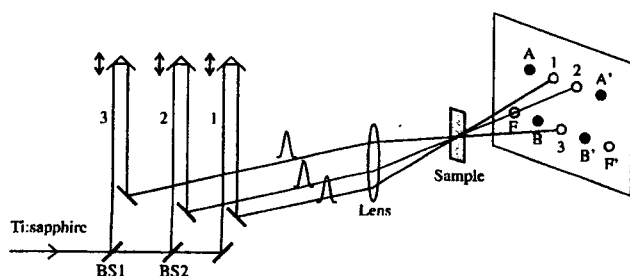


그림 1. Experimental layout for the F3PE measurements. 1, 2, 3, input pulses, BS1, BS2, 30% and 50% beam splitters; A, A', B, and B', 3rd order signals; F and F', 5th order signals. F' signals at $k_1-2k_2+2k_3$ phase matching direction is measured as a function of the delays between pulses.